

(2)



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 30 213 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 30 213.8  
㉑ Anmeldetag: 30. 6. 1999  
㉒ Offenlegungstag: 5. 4. 2001

㉓ Int. Cl. 7:  
**C 07 C 2/36**  
C 07 C 2/08  
C 07 F 19/00  
C 07 F 13/00  
C 07 F 5/06  
C 07 F 9/70  
B 01 J 31/12  
B 01 J 31/24

DE 199 30 213 A 1

㉔ Anmelder:  
Studiengesellschaft Kohle mbH, 45481 Mülheim,  
DE  
  
㉕ Vertreter:  
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln

㉖ Erfinder:  
Jolly, Peter Walther, 45470 Mülheim, DE; Döhring,  
Arno, 45470 Mülheim, DE; Weber, Jan Christoph,  
45470 Mülheim, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

US	55 57 023 U1
US	55 50 305 U1
US	58 80 241
US	58 11 618
US	56 89 028
US	46 89 437
US	46 68 838
EP	06 22 347 A1
EP	05 37 609 A2
WO	96 23 010 A2
WO	94 15 940 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉘ Donor-Ligand-Substituierte Cyclopentadienyl-Chrom-Verbindungen als Katalysatoren für die Oligomerisation von Alkenen
- ㉙ Verfahren zur katalytischen Oligomerisierung von Alkenen, insbesondere von Ethylen, wobei als Katalysatoren Lewis-Säure-aktivierte Donor-Ligand-substituierte  $\eta^5$ -Organyl-Chrom-Komplexe eingesetzt werden, insbesondere phosphino- oder arsino-substituierte Cyclopentadienyl-Komplexe.

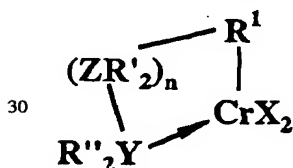
DE 199 30 213 A 1

Die Erfindung beschreibt ein neues Verfahren zur katalytischen Oligomerisierung von Alkenen mit Hilfe von Lewis-Säuren-aktivierten Organochrom-Verbindungen.

- Die Oligomerisierung von Alkenen, insbesondere von Ethylen, ist von großer technischer Bedeutung und die Produkte (Dimere, Trimere oder höhere Oligomere) werden großtechnisch hergestellt. Besondere Bedeutung haben Prozesse erlangt, die als Katalysatoren Alkylaluminium (Aufbaureaktion) und Nickel-Yliden (Shell Higher Olefin Process) verwenden: Für eine aktuelle Zusammenfassung des Standes der Technik siehe Cornils, B.; Herrmann, W. A., Eds. in 'Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1, Chapter 2.3', VCH-Verlag, 1996. In der letzten Zeit sind auch Katalysatoren bekannt geworden, die durch Einwirken von Lewis-Säuren, insbesondere Alkylalumoxane, auf Nickel-Diimin-Komplexe (s. Killian, C. M.; Johnson, L. K.; Brookhart, M., *Organometallics* 1997, 16, 2005; Du Pont WO 96/23010, 1996; Du Pont US PS 5,880,241, 1999), Boratobenzol-Zirkonium-Komplexe (s. Barnhart, R. W.; Bazon, G.; Mourey, T., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 1082) und Pyridinbisimin-Eisen und -Cobalt-Komplexe (s. Britovsek, G. J. P. et al. *Chem Commun.*, 1998, 849; Small, B. L. Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 7143) hergestellt wurden. Organochromverbindungen, die Ethylen bevorzugt trimerisieren, sind auch bekannt und werden durch die Einwirkung von Lewis-Säuren auf Chromsalze in Gegenwart von Donor-Liganden gebildet, wobei die Verwendung von P-Donor-Liganden, wie  $C_3H_7P(C_2H_4PEt_2)_2$  (Amoco Corp. US PS 5,811,618, 1998) N-Donor-Liganden, wie 2,5-Dimethylpyrrol (s. z. B. Phillips Petroleum US PS 5,689,028, 1997; Ethyl Corp. EP 0 537 609, 1993; Idemitsu Kosan WO 94/15,940, 1994) und O-Donor-Liganden, wie Monoglyme (s. Briggs, J. R., *Chem. Commun.* 1989, 674; Union Carbide US PS 4,668,838, 1987) beschrieben ist.

Es ist bekannt, daß Organo-Chrom-Verbindungen, aktiviert durch Lewis-Säuren, wie Methylalumoxan (MAO), zur Polymerisation von Alkenen, insbesondere von Ethylen eingesetzt werden können. (Studiengesellschaft Kohle mbH, PCT WO 97/03868)

- Überraschenderweise haben wir jetzt festgestellt, daß die gleichen Lewis-Säureaktivierten Organochromverbindungen der allgemeinen Formel I auch zur Oligomerisierung von Alkenen eingesetzt werden können,



I

wobei  $R^1$  ein delokalisiertes  $\eta^5$ -koordiniertes  $\pi$ -System wie z. B. Cyclopentadienyl, Indenyl oder Fluorenyl, enthält, wobei X ein elektronegatives Atom oder Gruppe, wie Halogenid oder Amid, oder eine Organylgruppe, wie Alkyl oder Aryl,

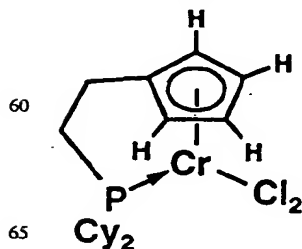
Y ein Donoratom der 15. Gruppe des Periodensystems,

Z ein Atom der 14. Gruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb) des Periodensystems,

$R^1H$ , Alkyl oder Organylgruppen,

- $R''H$ , Alkyl oder Organylgruppen, und  $n \geq 1$  ist.

Insbesondere führt der Einsatz von phosphino- oder arsino-substituierten Cyclopentadienyl-Chrom-Komplexen (In I:  $Y = P, As$ ) in Gegenwart kleinerer Substituenten, z. B. Methyl (Me) oder Ethyl (Et), am P- bzw. As-Atom zu Oligomeren als überwiegenden Reaktionsprodukten. Demgegenüber führen größere Substituenten, z. B. Cyclohexyl (Cy), wie in Verbindung II überwiegend oder ausschließlich zu Polymeren, z. B. zu Polyethylen, wenn als Alken Ethylen eingesetzt wird. (PCT WO 97/03868) Es besteht ein Zusammenhang zwischen den sterischen Ansprüchen der Substituenten am P- oder As-Atom und des Molekulargewichtes des entstandenen Oligomerengemisches: In Gegenwart kleinster Substituenten, wie z. B. Methyl, werden hauptsächlich niedrige Oligomere (Buten, Hexen) gebildet, während in Gegenwart größerer Substituenten, wie Ethyl, oder Phenyl, hauptsächlich höhere Oligomere ( $C_{14}$ - $C_{40}$ ) gebildet werden. Beispiele sind in Tabelle 1 aufgeführt.



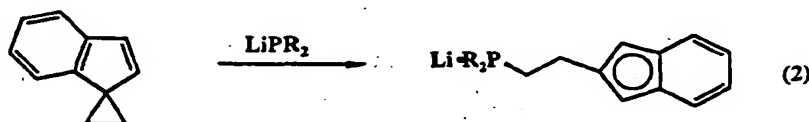
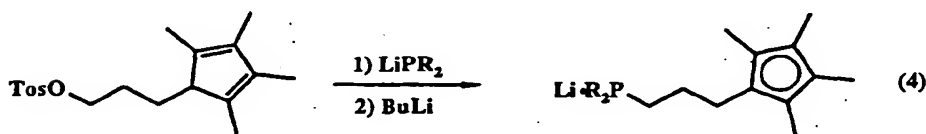
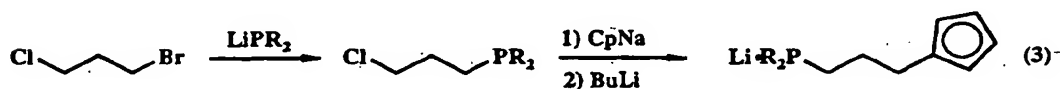
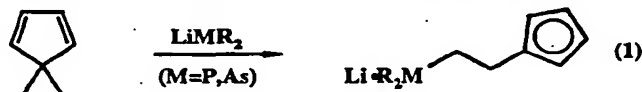
II

Die Organochromverbindungen werden vorzugsweise mit Methylalumoxan als Lewisäure aktiviert. Das Molverhältnis von Al : Cr im Katalysator liegt hierbei bevorzugt zwischen 40 : 1 und 10000 : 1. Als bevorzugtes delokalisiertes  $\eta^5$ -koordiniertes  $\pi$ -System wird Cyclopentadienyl, substituiertes Cyclopentadienyl oder Indenyl eingesetzt. Das Verfahren dient auch zur Cooligomerisation von verschiedenen Alkenen, z. B. auch zur Cooligomerisation von Ethylen mit anderen, auch substituierten Alkenen.

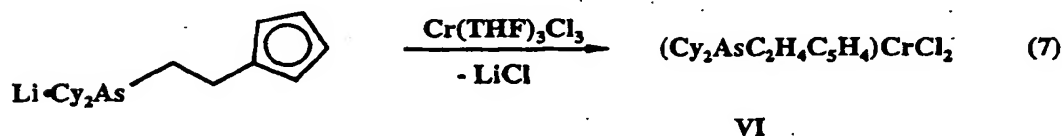
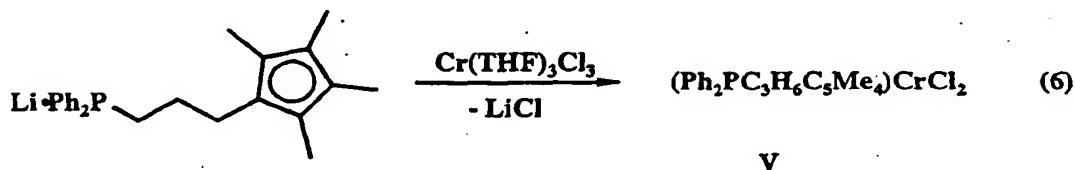
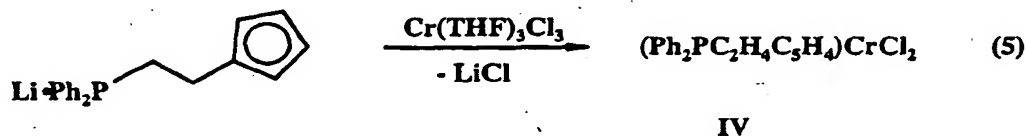
Die entstandenen Oligomeren und Cooligomeren sind von erheblichem industriellen Interesse: das Buten/Hexen-Gemisch kann mit Ethylen zu Linear-Low-Density-Polyethylene (LLDPE) copolymerisiert werden, während die langkettigen Olefingemische, im Sinne des Shell Higher Olefin Process (SHOP), zu langkettigen Alkoholen oder zu Aldehyden weiterverarbeitet werden können.

#### Beispiele

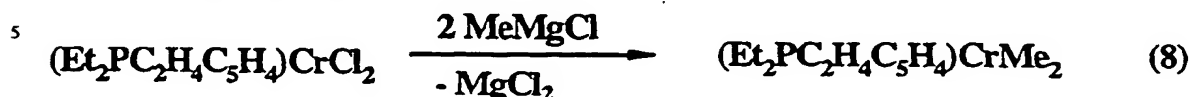
Die phosphino- und arsino-substituierten Cyclopentadienyl-Liganden wurden durch literaturbekannte Methoden hergestellt (siehe z. B. Bensley, D. M. et al J. Org. Chem 53, 4417, 1988; Kauffmann, T. et al Angew. Chem. 92, 321, 1980; Kettenbach, R. T. et al Chem. Ber 126, 1657, 1993; Kataoka, Y. et al Chem Letters 621, 1997) z. B. Gl 1-4.



Die Weiterreaktion der Alkali-Metall-Salze mit  $\text{CrCl}_2$  führte zu den gewünschten  $\text{CrCl}_2$ -Verbindungen als dunkelblaue Nadeln, z. B. Gl. 5-7.



Kristallstrukturbestimmungen von N, V, und VI (Abb. 1) bestätigen, daß das Donor-Atom am Chrom gebunden ist. Reaktion der  $\text{CrCl}_2$ -Verbindungen mit Organomagnesium- bzw. -Alkalimetall-Reagenzien führt zur Bildung der entsprechenden Alkyl- bzw. Aryl-Chrom-Derivate (z. B. Gl. 8).



#### Beispiel 1

##### Darstellung von $\text{(Et}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{)CrCl}_2$

$\text{Et}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{Li}$  (dargestellt aus Spiro[2.4]hepta-4,6-diene (1.27 g, 13.8 mmol) und  $\text{LiPEt}_2$  (1.32 g, 13.8 mmol) in THF) wurde in THF (20 ml) gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  zu  $\text{Cr(THF)}_3\text{Cl}_3$  (4.70 g, 12.6 mmol) in THF (100 ml) zugetropft. Die Lösung wurde weitere 4 h bei Raumtemperatur gerührt, die blaue Lösung eingeeengt und der Rückstand mit siedendem Toluol (500 ml) extrahiert. Die Verbindung fiel bei Raumtemperatur aus der Lösung in Form von blauen Nadeln aus. Ausbeute: 1.54 g (40% Theorie).

Analytische Daten, Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CrP}$ : C, 43.6; H, 6.1; Cl, 23.3; Cr, 17.2; P, 10.1% Gef.: C, 43.4; H, 6.0; Cl, 23.3; Cr, 17.1; P, 10.2%. MS ( $135^\circ\text{C}$ ): m/e 303 ( $[\text{M-H}]^+$ , 27%), 268 (8%).

Folgende Verbindungen wurden auf ähnliche Weise hergestellt:

##### Beispiele 2-6

$\text{(Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{)CrCl}_2$   
Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CrP}$ : C, 39.2; H, 5.1; Cl, 25.7; Cr, 18.8; P, 11.2% Gef.: C, 39.3; H, 5.0; Cl, 25.5; Cr, 18.7; P, 11.2%. MS ( $140^\circ\text{C}$ ): m/e 275 ( $[\text{M-H}]^+$ , 41%), 240 (9.3%).

$\text{(Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{)CrCl}_2$ . Toluol (Ausbeute: 84%)  
Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CrP}$ . Toluol: C, 63.4; H, 5.3; Cl, 14.4; Cr, 10.6; P, 6.3% Gef.: C, 63.4; H, 5.4; Cl, 14.4; Cr, 10.5; P, 6.2%. MS ( $170^\circ\text{C}$ ): m/e 399 ( $[\text{M-H}]^+$ , 30%), 364 (1.8%). Kristallstruktur: siehe Fig. 1.

$\text{(Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{)CrCl}_2$  (Ausbeute: 85%)  
Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CrP}$ : C, 55.4; H, 7.3; Cl, 17.2; Cr, 12.6; P, 7.5%. Gef.: C, 55.2; H, 7.3; Cl, 17.1; Cr, 12.7; P, 7.7%. MS ( $150^\circ\text{C}$ ): m/e 411 ( $[\text{M-H}]^+$ , 27%), 367 (4.4%).

$\text{(Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{indenyl)CrCl}_2$  (Ausbeute: 23%)  
Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{CrP}$ : C, 59.8; H, 7.0; Cl, 15.3; Cr, 11.3; P, 6.7%. Gef.: C, 59.9; H, 7.1; Cl, 15.3; Cr, 11.2; P, 6.6%. MS ( $185^\circ\text{C}$ ): m/e 461 ( $[\text{M-H}]^+$ , 39%) 425 (31%).

$\text{(Cy}_2\text{AsC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{)CrCl}_2$  (Ausbeute: 73%)  
Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{AsCl}_2\text{Cr}$ : C, 50.0; H, 6.7; As, 16.4; Cl, 15.5; Cr, 11.4%. Gef.: C, 50.1; H, 6.6; As, 16.4; Cl, 15.5; Cr, 11.5%. MS ( $160^\circ\text{C}$ ): m/e 455 ( $[\text{M-H}]^+$ , 7.3%) 420 (6.4%). Kristallstruktur: siehe Abb. 1.

##### Beispiel 7

##### $\text{(Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_4\text{)CrCl}_2$

$\text{Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_4\text{Li}$  (dargestellt aus  $\text{ClC}_3\text{H}_6\text{PPh}_2$  (1.3 g, 4.9 mmol) und NaCp (4.3 g, 4.9 mmol) und nachfolgende Protonolyse und Behandlung mit BuLi) wurde mit  $\text{Cr(THF)}_3\text{Cl}_3$  (1.84 g, 4.9 mmol) in THF (100 ml) bei Raumtemperatur umgesetzt. Die blaue Lösung wurde eingeeengt und der Rückstand mit siedendem Toluol (100 ml) extrahiert. Die Verbindung kristallisiert bei Raumtemperatur in Form von blauen Nadeln. Ausbeute: 1.48 g (73% Theorie).

Analytische Daten, Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{CrP}$ : C, 58.1; H, 5.0; Cl, 17.1; Cr, 12.4; P, 7.3%. Gef.: C, 58.0; H, 4.9; Cl, 17.1; Cr, 12.6; P, 7.5%. MS ( $170^\circ\text{C}$ ): m/e 413 ( $[\text{M-H}]^+$ , 18%), 378 (1.5%). Kristallstruktur: siehe Abb. 1.

##### Beispiel 8

##### $\text{(Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{Me}_4\text{)CrCl}_2$

$\text{Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{Me}_4\text{Li}$  (1.64 g, 4.7 mmol; dargestellt aus Tosyl  $\text{OC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_5$  und  $\text{KPPh}_2$  mit nachfolgender Protonolyse und Reaktion mit BuLi) wurde in THF (20 ml) gelöst und bei Raumtemperatur zu  $\text{Cr(THF)}_3\text{Cl}_3$  (1.81 g, 4.7 mmol) in THF (20 ml) zugetropft. Die grüne Reaktionslösung wurde eingeeengt und der Rückstand mit Toluol (300 ml) extrahiert und die Lösung durch eine Celite-Säule ( $20 \times 2$  cm) filtriert, um die grüne Verunreinigung zu entfernen. Die so erhaltene blaue Lösung wurde eingeeengt und der Rückstand mit Toluol bei Raumtemperatur extrahiert. Die Verbindung wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 0.6 g (27% Theorie). Analytische Daten, Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CrP}$ : C, 61.3; H, 6.0; Cl, 15.1; Cr, 11.1; P, 6.6%. Gef.: C, 61.1; H, 6.1; Cl, 15.0; Cr, 10.8; P, 6.4%. MS ( $140^\circ\text{C}$ ): m/e 469 ( $[\text{M-H}]^+$ , 25%) 434 (5.5%). Kristallstruktur: siehe Abb. 1.

## Beispiel 9



$(\text{Et}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_4)\text{CrCl}_2$  (0.9 g, 3 mmol) wurde in THF (20 ml) bei  $-30^\circ\text{C}$  gelöst und mit  $\text{MeMgCl}$  (11 ml eine 2.70 mol Lösung in THF) umgesetzt. Die dunkelgrüne Lösung wurde bei Raumtemperatur eingeeengt und der Rückstand mit Pentan ( $2 \times 50$  ml) extrahiert. Die Verbindung fiel in Form von dunkelblau-violetten Nadeln bei  $-78^\circ\text{C}$  aus der Lösung aus. Ausbeute: ca. 10%.

Analytische Daten, Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{CrP}$ : C, 59.3; H, 9.2; Cr, 19.8; P, 11.8%. Gef.: C, 59.4; H, 9.3; Cr, 19.6; P, 11.7%. MS( $75^\circ\text{C}$ ): m/e 263 ( $\text{M}^+$ , 3%), 249 (12%).

## Katalytische Alken-Oligomerisation

## Beispiel 10–18

Die folgenden Beispiele der Oligomerisation von Ethylen wurden bei isothermer Reaktionsführung, d. h.  $\Delta T < 4^\circ\text{C}$ , in einem Glasautoklav, ausgestattet mit einem Glasflügelrührer, bei 1200 U/min ausgeführt (Tabelle 1).

Tabelle 1 : Die Oligomerisation / Polymerisation von Ethylen unter  $\Delta T$  Bedingungen mit MAO-aktivierten, phosphino- und arsino-substituierten Cyclopentadienyl-Chrom-Katalysatoren <sup>a</sup>

Beispiel	Verbindung	Cr ( $\mu\text{mol}$ )	T / $\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Produkt (g)	Aktivität (kg Prod. / mol Cr x h)	Produkt Zusammensetzung ( % )
10	(Me <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ) CrCl <sub>2</sub> <sup>b</sup> (I, R'' <sub>2</sub> Y = Me <sub>2</sub> P)	5.80	21.0 / 12.2 <sup>b</sup>	25.0	11700	1-Buten(69), 1-Hexen(24), PE(Spur)
11	(Et <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ) CrCl <sub>2</sub> <sup>c</sup> (I, R'' <sub>2</sub> Y = Et <sub>2</sub> P)	5.60	21.0 / 3.3	1.45	3800	1-Buten(16), 1-Hexen(30), 1-Octen(19), 1-Decen(12), 1-Dodecen(8), C <sub>14</sub> - C <sub>40</sub> (15), PE(Spur)
12	(Et <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ) CrMe <sub>2</sub> (I, R'' <sub>2</sub> Y = Et <sub>2</sub> P)	5.24	21.0 / 2.7	1.48	4300	1-Buten(29), 1-Hexen(25), 1-Octen(17), 1-Decen(10), 1-Dodecen(6), C <sub>14</sub> - C <sub>24</sub> (8)
13	(Ph <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ) CrCl <sub>2</sub> <sup>d</sup> (I, R'' <sub>2</sub> Y = Ph <sub>2</sub> P)	6.90	21.0 / 1.1	7.8	1150	C <sub>4</sub> - C <sub>13</sub> (21), C <sub>14</sub> - C <sub>40</sub> (71), PE(8)

Tabelle 1: Fortsetzung

Beispiel	Verbindung <sup>a</sup>	Cr ( $\mu\text{mol}$ )	T/ $\Delta\text{T}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Produkt (g)	Aktivität (kg Prod./ mol Cr x h)	Produkt Zusammensetzung (%)
14	( $\text{C}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_4$ ) $\text{CrCl}_2$ (I, R''Y = $\text{C}_2\text{P}$ )	6.15	21.0/1.2	0.6	1600	Oligomer(9), PE(91, mp 123 $^{\circ}\text{C}$ , Krist. 72 %, $M_w$ 220,000)
15	( $\text{Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_3\text{H}_4$ ) $\text{CrCl}_2$ (I, R''Y = $\text{Ph}_2\text{P}$ )	6.10	21.0/1.6	0.6	1500	Oligomer(12), PE(88, mp 116 $^{\circ}\text{C}$ )
16	( $\text{Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_3\text{Me}_4$ ) $\text{CrCl}_2$ (I, R''Y = $\text{Ph}_2\text{P}$ )	3.08	21.0/2.6	1.0	5500	Oligomer(21), PE(79, mp 131 $^{\circ}\text{C}$ , Krist. 77 %, $M_w$ 760,000)
17	( $\text{C}_2\text{PC}_3\text{H}_4$ indenyl) $\text{CrCl}_2$ (I, R''Y = $\text{C}_2\text{P}$ )	3.65	21.0/3.7	2.6	9000	Oligomer(3), PE(97 %, mp 130 $^{\circ}\text{C}$ , Krist. 71 %)
18	( $\text{C}_2\text{AsC}_3\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_4$ ) $\text{CrCl}_2$ (I, R''Y = $\text{C}_2\text{P}/\text{As}$ )	9.94	21.0/3.8	3.7	3700	PE(mp 126 $^{\circ}\text{C}$ )

<sup>a</sup> Standard Bedingungen : Lösungsmittel, Toluol(250 ml) ;  $P_{\text{Ethylen}}$  2 bar ; Cr : MAO = 1 : 100 ; t = 4 min,  $\Delta\text{T} < 4^{\circ}\text{C}$

<sup>b</sup> Cr - Komplex gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2 ml) ; t = 22 min ; nicht isotherm ( $\Delta\text{T} = 12^{\circ}\text{C}$ ) und nicht vergleichbar,

<sup>c</sup> Cr - Komplex gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1ml),

<sup>d</sup> Cr - Komplex gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2.5 ml) ; t = 62 min,

## Beispiel 19

Obwohl ausgezeichnete Aktivitäten bereits bei einem Cr : Al-Verhältnis von 1 : 100 erzielt wurden sind, stieg die Aktivität noch erheblich bei der Anwendung von höheren Al-Konzentrationen (Tabelle 2).

Tabelle 2

(Ph<sub>2</sub>PC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>C<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>)CrCl<sub>2</sub>/MAO-katalysierte Oligomerisierung von Ethylen (Lösungsmittel: Toluol; T = 21°C; p(Ethylen) 2 bar) unter isothermischen Bedingungen ( $\Delta T = \leq 3^\circ\text{C}$ ).

5	Cr : MAO	Aktivität (Kg-Produkt/mol-Cr · h)
	0	0
	100	5500
	500	21000
10	1000	27900
	5000	51800
	10000	74700

- 15 Die Ergebnisse in Tabelle 1 sind bei Raumtemperatur und 2 bar Ethylen in Toluol erzielt worden, jedoch kann die Katalyse auch bei höheren Temperaturen (z. B. 80°C, Beispiel 20) und in anderen Lösungsmitteln (z. B. Heptan, Beispiel 21) durchgeführt werden.

## Beispiel 20

- 20 Katalysator: (Et<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CrCl<sub>2</sub> (4.48 µmol)/MAO (Cr : MAO = 1 : 500) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.2 ml). Oligomerisation: Lösungsmittel, Toluol (250 ml); P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 2 bar; T, 76.7–84.7°C; Zeit, 4 min; Produkt, 9.39 g (C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> Alkene, GC); Aktivität, 3000 Kg Produkt/molCr · h.

## Beispiel 21

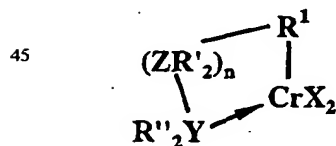
- 25 Katalysator: (Et<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CrCl<sub>2</sub> (16.77 µmol)/MAO (Cr : MAO = 1 : 100) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml). Oligomerisation: Lösungsmittel, Heptan (250 ml); P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 2 bar; T, 21.0–27.2; Zeit, 4 min; Produkt, 6.73 g (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Alkene, GC); Aktivität, 1,800 Kg Produkt/molCr · h.
- 30 Die gleichen Katalysatoren können auch bei der Cooligomerisation von Ethylen mit anderen Alkenen (z. B. Norbornen, Beispiel 22) verwendet werden.

## Beispiel 22

- 35 Katalysator: (Et<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CrCl<sub>2</sub> (23,34 µmol)/MAO (Cr : MAO = 1 : 100) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml). Oligomerisation: Lösungsmittel Toluol (200 ml)/Norbornen (50 ml); P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 2 bar, T 21.0; Zeit 52 min.; Produkt 34 g (Ethylen-Norbornen Cooligomer),

## Patentansprüche

- 40 1. Verfahren zur katalytischen Oligomerisierung oder Cooligomerisierung von Alkenen, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator mindestens eine Organochrom-Verbindung der allgemeinen Formel I enthält,



## I

- wobei
- 55 R<sup>1</sup> ein delokalisiertes η<sup>5</sup>-koordiniertes π-System enthält,  
 X ein elektronegatives Atom, Halogen, Amid oder Organylgruppe,  
 Y ein Donoratom der 15. Gruppe des Periodensystems,  
 Z ein Atom der 14. oder 16. Gruppe des Periodensystems ist,  
 R' und R'' gleich oder verschieden sein können und H, Alkyl, Aryl, Organylgruppen, OR, oder NR<sub>2</sub> (R = Alkyl,  
 60 Aryl) sind  
 und n ≥ 1 ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Y = P oder As ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Organochromverbindung eine Lewis-Säure zugesetzt ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Lewis-Säure Methylalumoxan ist
- 65 5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Molverhältnis von Al : Cr im Katalysator zwischen 40 : 1 und 10000 : 1 liegt.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1–5, wobei das delokalisierte η<sup>5</sup>-koordinierte π-System Cyclopentadienyl, substituiertes Cyclopentadienyl oder Indenyl ist.



# DE 199 30 213 A 1

7. Verfahren nach Ansprüchen 1-6, wobei  $R'' = H$ , Alkyl, Aryl, OR oder  $NR_2$  und  $R = \text{Alkyl}$  oder Aryl ist.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1-7, wobei über die Größe des Substituenten  $R''$  das Molekulargewicht des Oligomerisationsproduktes gesteuert wird, wobei größere Substituenten zu höherem Molekulargewicht führen.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1-8, wobei als Alken Ethylen eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1-8, wobei Ethylen und ein substituiertes Alken cooligomerisiert werden.

5

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

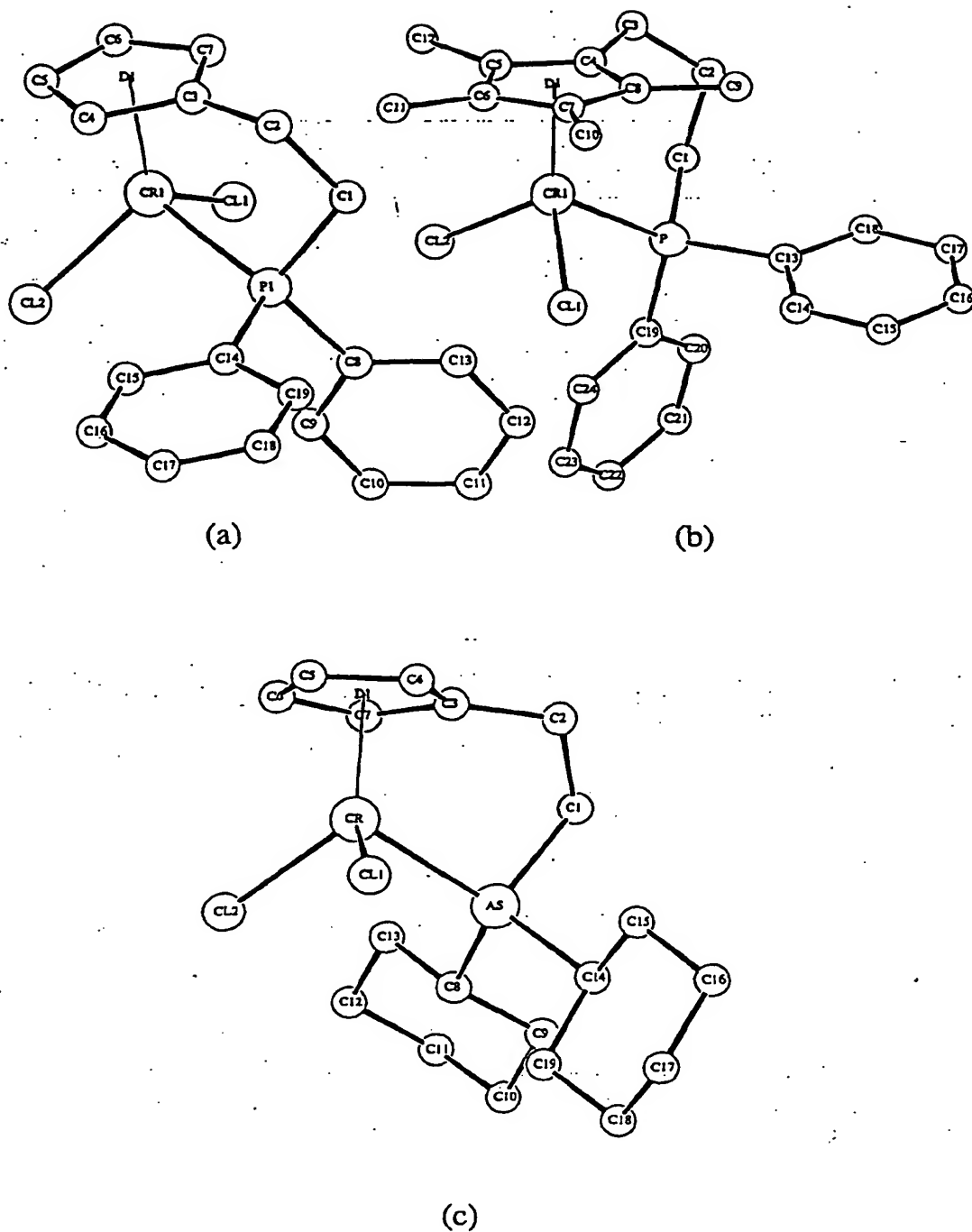
45

50

55

60

65



Figur 1. Die Molekülstruktur von (a)  $(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{CrCl}_2$ ,  
(b)  $(\text{Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CrCl}_2$ , und (c)  $(\text{Cy}_2\text{AsC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{CrCl}_2$